Zur Geschichte

des

Cyanurchlorids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

Richard Otto

aus

Zerbst i./Anh.

BERLIN, 1888.

DRUCK VON JULIUS FEIERTAG.

Neue Promenade 4.

Seiner

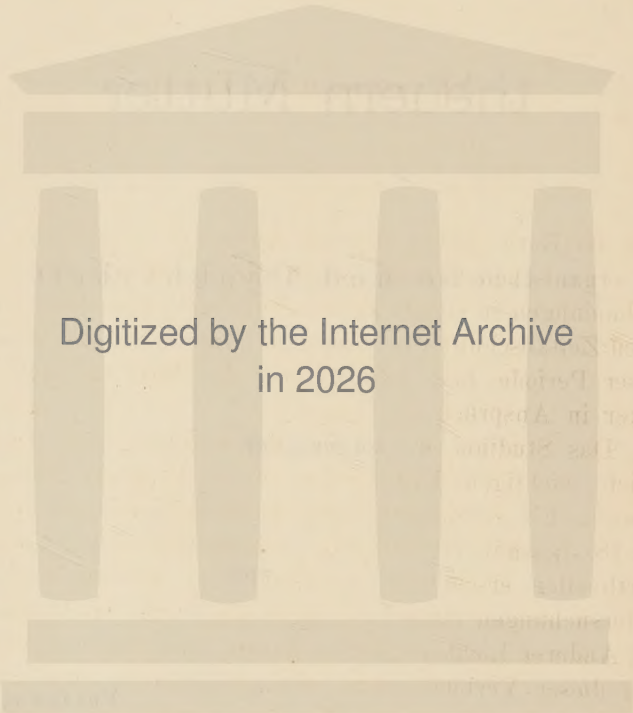
theuern Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

zugeeignet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0156

Allgemeiner Theil.

Mit der Entwicklung und dem Ausbau der Chemie, speciell der organischen Chemie, steht die Geschichte der Cyanverbindungen in engem Zusammenhange. Dieselbe umfasst einen Zeitabschnitt von nahezu 200 Jahren und hat während dieser Periode fast unausgesetzt das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen.

Das Studium dieser für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Körperreihe, deren Ursprung sich von Diesbach's Entdeckung des Berlinerblaus[1]) zu Anfang des 18. Jahrhunderts herleitet, musste nun noch bei weitem werthvoller erscheinen, nachdem die wissenschaftlichen Untersuchungen eines Liebig, Wöhler, A. W. Hofmann und Anderer Licht verbreitet hatten über den molekularen Bau dieser Verbindungen. Hauptsächlich in den letzten zehn Jahren ist unsere Kenntniss wesentlich gesteigert worden durch die erfolgreichen Bemühungen, die Constitution zweier Körper dieser grossen Klasse, nämlich des Melamins und der Cyanursäure, definitiv festzustellen, ein Ziel, welches durch die ausführlichen Arbeiten von

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie. (4). 370—72.

Mulder[1]), Ponomareff[2]), Claësson[3]), A. W. Hofmann[4]) und Anderen erreicht worden ist.

Da man zwei Reihen von Cyanderivaten kennt, deren Verschiedenheit hauptsächlich in den Zersetzungsprodukten der ätherartigen Derivate zu Tage tritt, während es bisjetzt nur gelungen ist, eine Cyansäure und, wie kürzlich von Senier[5]) nachgewiesen, auch nur eine Cyanursäure zu isoliren, so musste sich natürlich die Frage aufdrängen, welcher von beiden Reihen die Cyanursäure angehöre, ob ihr die sogenannte „Normale" $[CN(OH)]_3$ oder die „Iso"-Structur $[CO(NH)]_3$ zukomme, Unterschiede, auf die wir übrigens später in dieser Abhandlung ausführlicher zurückkommen werden. Die Diskussion über diesen Gegenstand wurde im Jahre 1876 von Nencki[6]) im Anschluss an eine Arbeit über das Acetoguanidin, welches durch eine Reihe von Reactionen in die Cyanursäure übergeführt werden kann, eröffnet.

Während man früher glaubte, der Cyanursäure eine Isostructur $[CO(NH)]_3$ zuertheilen zu müssen, eine Ansicht, welche hauptsächlich von Weith[7]), Michler[8]), Fleischer[9]) und Anderen gestützt wurde, so haben doch jetzt die umfassenden Experimentaluntersuchungen von Mulder[10]), Ponomareff[11]), Claësson[12]) und A. W.

---

[1]) Mulder, Rec. Trav. chim. (1.) 41, u. 491.
Ders., Ber. d. d. chem. Ges. XV. 69.
[2]) Ponomareff, Ebendas. XVIII. 3261
[3]) Claësson, Ebendas. XVIII. (R.) 496 u. 497.
[4]) A. W. Hofmann, Ebendas. XIX. 2061.
[5]) Senier, Inaug.-Diss. Berlin 1887.
[6]) Nencki, Ber. d. d. chem. Ges. IX. 232.
[7]) Weith, Ebendas. IX. 454.
[8]) Michler, Ebendas. IX. 715.
[9]) Fleischer, Ebendas. IX. 436.
[10]) Mulder, Ebendas. XVI. (R.) 390, XVIII. (R.) 106, 377, 540, 541.
[11]) Ponomareff, Ebendas. XV. 513, XVIII. 3261.
[12]) Claësson, Journ. f. pr. Chem. XXXIII. 116.

Hofmann[1]) diese Säure mit grosser Sicherheit als eine normale Verbindung $[CN(OH)]_3$ gekennzeichnet. Ein Hauptgrund für diese Annahme besteht unter Anderem darin, dass aus dem Cyanurchlorid $(CNCl)_3$, einer unzweifelhaft normalen Verbindung, normale Cyanursäureäther entstehen, welche sich beim Erhitzen mit Salzsäure oder Alkali in Alkohole und in die bekannte, schon von Scheele[2]) im Jahre 1786 aufgefundene, Cyanursäure spalten.

Die vorliegende Abhandlung bringt in ihrem experimentellen Theile einen Beitrag zur Kenntniss der normalen Cyanursäureäther in der aromatischen Reihe und soll weitere Stützpunkte für die normale Constitution der Cyanursäure liefern.

Bevor wir jedoch zur Beschreibung dieser Untersuchungen übergehen, empfiehlt es sich, Einiges über die Darstellungsweise und die Eigenschaften des Cyanurchlorids, welches als Ausgangsmaterial für die genannten Arbeiten diente, vorauszuschicken und die wichtigsten Derivate desselben in der Kürze zu beschreiben.

Cyanurchlorid.

Das feste Chlorcyan oder Cyanurchlorid (weil es Liebig in die Cyanursäure überführte) wurde im Jahre 1828 von Serullas[3]) gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf Cyanverbindungen entdeckt. Derselbe beobachtete nämlich, dass bei der Vereinigung von Chlorgas mit Cyanwasserstoff ein fester, krystallinischer Körper entstand, dem er jedoch vorläufig weiter

---

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2084.
[2]) Scheele, Opuscula. II. 148.
[3]) Serullas, Berz. Jahresber. VIII. 94.

keine besondere Aufmerksamkeit schenkte, da ihn noch die eingehendere Untersuchung einer aus feuchtem Cyanquecksilber und Chlorgas erhaltenen gasförmigen Verbindung[1]) in Anspruch nahm. Erst im folgenden Jahre wendet Serullas[2]) sein Intresse dem festen Körper zu, welchen er auf folgende Weise erhält: „In eine Flasche von 1 Ltr. Inhalt, welche mit Chlorgas gefüllt ist, giesst man 1 gr. wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und setzt die Flasche wohl verschlossen dem Sonnenlichte aus. Man erhält zuerst eine flüssige Verbindung, die sich bald in Gestalt einer weissen, theils krystallinischen, theils nicht krystallinischen Masse an den Rand des Gefässes ansetzt. Nach einigen Tagen ist die Einwirkung beendet, man öffnet die Flasche und treibt das entstandene Salzsäuregas durch trockene Luft aus." Die erhaltene krystallinische Masse wird nun zur weiteren Reinigung zerdrückt und solange mit Wasser gewaschen, als dasselbe noch Salzsäure aufnimmt; sodann wird das vollständig getrocknete Produkt in einem kleinen Destillationsapparate destillirt, wobei eine farblose, theils in der Vorlage theils im Retortenhalse erstarrende, krystallinische Flüssigkeit übergeht, welche die Augen stark zu Thränen reizt.

In anderer Weise erhielt Liebig[3]) das Cyanurchlorid bei der Einwirkung von Chlorgas auf Sulfocyankalium. Hier bildete sich bei der Zerlegung des letzteren mittelst Chlor zugleich neben Chlorschwefel festes Chlorcyan, welches sich einestheils in glänzenden Nadeln in dem Retortenhalse ansetzte, anderentheils im Chlorschwefel gelöst blieb. Zur Reinigung vom anhaftenden Chlorschwefel wurde das Produkt in einem Gefässe, durch welches ein trockener Chlorstrom geleitet wurde, subli-

[1]) Serullas, Ann. de Chim. et de Phys. XXXIX. 391.
[2]) Ders., Berz. Jahresber. IX. 84.
[3]) Liebig, Lieb. Ann. X. 38.

mirt. Man erhielt auf diese Weise glänzende Blätter und Nadeln von starkem Geruch nach Mäuseexcrementen. Die Ausbeute stellte sich auf 4—5 pCt. des angewandten Schwefelcyankaliums.

Im Jahre 1860 zeigte Beilstein[1]), dass sich auch beim Erhitzen von trockener Cyanursäure mit der äquivalenten Menge (3 Mol.) Phosphorpentachlorid im Einschlussrohr auf 150—200° festes Chlorcyan bildet. — Dasselbe kann ferner nach demselben Forscher leicht in grossen Mengen, entgegen früheren Versuchen von Schiff[2]), beim Erhitzen eines Gemenges von trockener Cyanursäure mit einem Ueberschuss (etwa der sechsfachen Menge) von Phosphorpentachlorid durch direkte Einwirkung gewonnen werden. Es destillirt hierbei zunächst Phosphoroxychlorid, erst bei höherer Temperatur geht Cyanurchlorid mit Phosphorpentachlorid vermischt über. Die Trennung dieser beiden letzten Körper lässt sich nicht durch Destillation bewerkstelligen; es wird deshalb das Gemenge der Verbindungen unter eine Glocke mit Wasser gesetzt, durch welches nach und nach das Phosphorpenta- und -oxychlorid zerstört werden, während sich das feste Chlorcyan abscheidet und nach dem Waschen aus Aether umkrystallisirt wird.

Wieder einen Schritt weiter in der Darstellungsweise unseres Körpers führt uns Gautier[3]). Derselbe wies nach, dass sich bei dem nach der Serullas'schen[4]) Methode aus Chlor und feuchtem Quecksilberoxyd bereiteten gasförmigen Chlorcyan zugleich immer flüssiges und festes, in langen Nadeln krystallisirendes, Chlorcyan bildet, sowie dass auch das nach der Würtz'schen[5]) Darstellungs-

---

[1]) Beilstein, Ann. 116, 375.
[2]) Schiff, Ann. 106, 118.
[3]) Gautier, Ann. 141, 122.
[4]) Serullas, Berz. Jahresber. VIII, 94.
[5]) Gautier, Ann. 141, 122.

weise bereitete flüssige Chlorid beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren in die feste Modification übergeht. Doch konnte man auf dieses Verhalten keine Darstellungsmethode des Cyanurchlorids gründen, da das flüssige Chlorcyan nur mit grosser Vorsicht zu handhaben war. Gautier[1]) stellt nun den Körper in folgender Weise dar: „In eine Auflösung von 1 Theil Cyanwasserstoff und 4 Theilen wasserfreien Aether wird unter Abkühlen der Mischung ein langsamer Chlorstrom geleitet; es bilden sich an der Wandung des Gefässes bald zähe Tropfen, welche nach kurzer Zeit, selbst wenn kein überschüssiges Chlor in der Flüssigkeit ist, zu festem Chlorcyan erstarren". Man erhält auf diese Weise nach 24stündigem Stehenlassen des Produktes, gut ausgebildete, wachsartige Krystalle. Eine zu starke Concentration der Blausäure ist jedoch ebenso wie eine Erhitzung der Flüssigkeit für das Gelingen der Operation nachtheilig. Bei einem zu starken Chlorstrom erhält man statt der Krystalle eine zerfliessliche, teigige Masse, welche an der Luft viel Salzsäure entwickelt.

Später zeigte jedoch der schwedische Chemiker P. Claëson[2]), dass man nach der Gautier'schen Methode nur circa 15 pCt. reines Cyanurchlorid erhält, und dass der entstandene weisse Körper zum grössten Theile aus einer Verbindung von gleichen Molekülen Blausäure und Salzsäure, neben einer ölartigen Verbindung von Cyanchlorid und Chlorwasserstoff, besteht. Dieser Forscher wendet an Stelle des Aethers Chloroform als Lösungsmittel an, welches mehr Chlor zu absorbiren vermag, und leitet, um grosse Mengen reines Cyanurchlorid zu erhalten, zuerst 85 gr. wasserfreie Blausäure, welche aus 500 gr. Ferrocyankalium erhalten werden, in 325 gr. stark ge-

[1]) Gautier, Ann. 141, 122.

[2]) Claëson, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. (R.) 496, XIX. (R.) 599.

kühltes Chloroform und darauf in diese Lösung trockenes Chlor in grossem Ueberschuss, selbst nachdem die Flüssigkeit gelb geworden ist. Nach 24stündigem Stehenlassen wird das Produkt am Rückflusskühler gekocht, von dem zugleich gebildeten Cyan- und Chlorwasserstoff in eine Retorte abgegossen, und das Chloroform durch Destillation von dem Cyanurchlorid getrennt. So betrug die Ausbeute an reiner Substanz, trotz circa 50 gr. jener oben erwähnten Doppelverbindung, immer noch 80—130 gr. = 70 pCt. der theoretischen Ausbeute.

In jüngster Zeit hat sich H. Fries[1]) mit der Darstellung des Körpers eingehender beschäftigt. Nach diesem Forscher wird ein noch reineres Produkt und fast ganz frei von jener Doppelverbindung erhalten, wenn man Chlor zu Anfang in Chloroform leitet und erst nach vollständiger Sättigung desselben mit Chlor, zugleich Chlor und Blausäure zusammen eintreten lässt, so dass stets ein Ueberschuss von Chlor vorhanden ist. Zu diesem Zwecke befindet sich das Chloroform in einem durch Eis gut gekühltes Gefässe, welches mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehen ist. Durch zwei dieser Bohrungen gehen die Röhren zur Zuleitung des Chlors und der Blausäure bis fast auf den Boden, während durch ein drittes Rohr die sich entwickelnde Salzsäure abgeleitet wird. Nach vollständiger Sättigung der Chloroformlösung mit Chlor beginnt man mit dem Einleiten von wasserfreier Blausäure, welche aus einer wässerigen Lösung in der Weise dargestellt wird, dass man das entwickelte Gas durch Chlorcalciumröhren gehen lässt, welche in einem Becherglase auf 30° erwärmt werden. Entweicht beim Einleiten von Chlor und Blausäure keine Salzsäure mehr, so ist die Reaction beendet. Nach 24 stündigem Stehenlassen haben sich prächtige Krystalle von Cyanurchlorid ausgeschieden; dieselben werden

[1]) H. Fries, Inaug.-Diss. Berlin 1887.

von der Flüssigkeit getrennt, aus welcher man nach dem Abdestilliren des Chloroforms noch festes Chlorcyan als weisse Masse zurückbehält. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether wird auch das letztere Produkt vollkommen rein erhalten, so dass die Ausbeute circa 70 pCt. der theoretischen beträgt.

Welche Eigenschaften und Reactionen zeigt nun diese von so vielen Forschern studirte Verbindung?

Serullas[1]) erhielt das Cyanurchlorid als einen weissen, nach dem Destilliren leicht erstarrenden und in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher die Augen stark zu Thränen reizte und einen lebhaften Geruch nach Mäuseexcrementen besass. Die Verbindung schmolz bei 140°. siedete bei 190° und hatte das spec. Gewicht 1.32. In kaltem Wasser war sie wenig, leichter in heissem Wasser löslich unter Zersetzung in Salzsäure und „Cyansäure", welche jedoch, wie Serullas ausdrücklich angiebt, von der Wöhler'schen Cyansäure verschieden war. — Sie zeigte nämlich dieselben Eigenschaften, wie die von Scheele[2]) 1786 in den Blasensteinen aufgefundene Säure, welche, wie wir jetzt wissen, identisch ist mit unserer heutigen Cyanursäure. — Das feste Chlorcyan ist sehr giftig, wird von Alkohol und Aether leicht aufgelöst und kann aus der ersteren Lösung wieder durch Wasser gefällt werden.

Auch Liebig[3]) erwähnt unter den Eigenschaften den auffallenden Geruch nach Mäuseexcrementen, den die in schönen glänzenden Nadeln und Blättern krystallisirende Verbindung hinterlässt. Nach diesem Forscher ist das Chlorid in absolutem Alkohol ohne Zersetzung löslich; gewöhnlicher Alkohol nimmt es leicht auf, doch tritt kurze Zeit nach der Auflösung eine heftige Erhitzung der Flüssig-

[1]) Serullas, Berz. Jahresber. IX, 84.
[2]) Scheele, Opuscula II. 76.
[3]) Liebig, Lieb. Ann. X, 38.

keit ein und es scheiden sich unter Salzsäure Entwicklung glänzende Würfel von Cyanursäure aus. Erwärmt man hingegen das Chlorcyan mit Wasser auf 50—60°, so verschwindet dasselbe allmählich ohne Gasentwicklung und nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung die regelmässigen, wasserhaltigen Krystalle der eben genannten Säure quantitativ aus. Einige Jahre früher jedoch hatte Liebig[1]) in Gemeinschaft mit Wöhler[2]) die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Wasser auf das feste Chlorcyan eine Substanz entsteht, welche beide für ein Zersetzungsprodukt der Cyansäure mit Wasser hielten. Diese Verbindung war der bekannten heutigen Cyanursäure isomer aber unlöslich, und wurde deshalb „unlösliche Cyanursäure“ oder „Cyamelid“ genannt.

Gautier[3]) erhielt bei seiner Darstellung „gut ausgebildete, wachsartige Krystalle, leicht spaltbar mit verschiedenen Zwillingsverwachsungen, dem klinorombischen System angehörig und bei 145° schmelzend.“ Im Anschluss hieran möchte ich erwähnen, dass Herr Professor A. W. Hofmann bei seiner Arbeit „Zur Geschichte der Cyanursäureäther“ grosse Mengen von Cyanurchlorid dargestellt und dabei ausgezeichnete Krystalle erhalten hat, welche von Hr. Dr. A. Fock gemessen wurden. Die näheren Angaben hierüber finden sich ausführlich in der Originalabhandlung[4]).

Die Dampfdichte des Cyanurchlorids wurde von Bineau[5]) auf Luft bezogen zu 6,35 (berechnet = 6.39) gefunden. Auf H = 1 beträgt sie 92, wodurch die Molekulargrösse des Körpers definitiv festgestellt ist.

---

[1]) Liebig, Pogg. Ann. XV, 563.
[2]) Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. 20, 386.
[3]) Gautier, Ann. 141, 122.
[4]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 196.
[5]) Bineau, Berz. Jahresber. 19, 195.

Beim Behandeln mit Alkali, sowie durch Kochen mit Salzsäure zerfällt das Cyanurchlorid sehr leicht unter Wasseraufnahme in Salzsäure und Cyanursäure nach der Gleichung:

$$(CNCl)_3 + 3H_2O = (CN)_3(OH)_3 + 3HCl.$$

Dieselbe Reaction geht auch schon langsam mit kaltem, viel leichter jedoch mit heissem Wasser von statten, wie dieses schon von Liebig und Serullas[1]) beobachtet war, indem der letztere die sich hierbei bildende Cyanursäure als eine von der Wöhler'schen verschiedene „Cyansäure" ansprach. Bei diesen Umsetzungen ist, wie Claësson[2]) nachgewiesen, die Bildung eines Zwischenproduktes, des Cyanuroxychlorids, ausgeschlossen. Ein solches wird auch nicht erhalten, wenn Alkohole mit dem Cyanurchlorid in Reaction treten, sondern es entstehen hier Cyanursäure und die betreffenden Chloride der Alkoholradicale; nur in geringer Menge bilden sich daneben Cyanwasserstoffsäure und Cyanursäureester. — Auch ist die von Alex. Naumann und E. Vogt[3]) beobachtete Erscheinung, dass Cyanurchlorid mit salzsäurehaltigem Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird, nach Claësson nicht zutreffend, indem jene Forscher bei ihren Versuchen wahrscheinlich statt reinen Cyanurchlorids die erwähnte Doppelverbindung (CyH + HCl) angewendet haben.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln das feste Chlorcyan schon in der Kälte in Cyanursäure. In Eisessig, absolutem Alkohol, absolutem Aether und Chloroform löst sich das Chlorid ohne jede Zersetzung; als bestes Lösungsmittel muss jedoch nach den bisherigen Beobachtungen das Chloroform angesehen werden.

Schüttelt man Cyanurchlorid mit Jodwasserstoffsäure

[1]) Serullas, Berz. Jahresber. IX. 84.

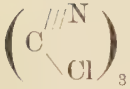
[2]) Claësson, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII (2.) 497 und XIX (2.) 599.

[3]) Naumann und Vogt, Ber. d. d. chem. Ges. III. 523.

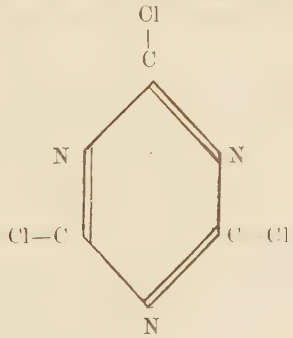
in der Kälte, so wird, wie Claësson gefunden, Cyanurjodid als ein dunkles, glanzloses Pulver erhalten, welches bei 200° langsam, leichter bei 360° in freies Jod und Paracyan zerfällt.

Zum Schluss müssen wir noch die Frage beantworten, welche Formel dem Cyanurchlorid gebührt.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wäre nach der Analyse von Liebig[1]) durch den einfachsten Ausdruck (CNCl) gegeben, wenn nicht nachstehende Gründe uns nöthigten, für die Verbindung die Molekularformel $(CNCl)_3$ = $(C_3N_3Cl_3)$ aufzustellen. Liebig[2]) zeigte nämlich, dass festes Chlorcyan durch Wasser quantitativ in Cyanursäure verwandelt wird, welche von ihm schon im Jahre 1830 als eine dreibasische, dreiatomige Verbindung von der Zusammensetzung $(H_3O_3C_3N_3 + 2\,H_2O$[3]) erkannt worden war. In Uebereinstimmung hiermit wurde von Bineau[4]) die Dampfdichte des Cyanurchlorids zu 92 gefunden. — Setzen wir die Dreiwerthigkeit des Stickstoffs voraus, so lassen sich für das Cyanurchlorid $(C_3N_3Cl_3)$ die Constitutionsformeln:



und



aufstellen.

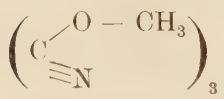
---

[1]) Liebig, Lieb. Ann. X. 38.
[2]) Ders. Ann. X. 42.
[3]) Ders. Ann. XXVI, 145.
[4]) Bineau, Berz. Jahresber. XIX, 195.

Derivate des Cyanurchlorids.

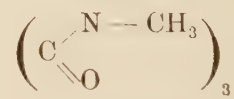
Die Derivate des Cyanurchlorids können wir in zwei grosse Gruppen eintheilen, welche als „Normale“ und als „Iso“-Verbindungen bezeichnet werden. Bei den Körpern der ersteren Klasse wird der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten direkt am Kohlenstoff gebunden angenommen, während die vierte Affinität des letzteren durch einen einwerthigen Rest gesättigt ist. Die Isoverbindungen hingegen enthalten zwei Affinitäten des Kohlenstoffs direkt mit Sauerstoff oder einem andern zweiwerthigen Atome oder Atomcomplexe gebunden, der Stickstoff haftet mit nur zwei Affinitäten am Kohlenstoff, während seine dritte Valenz durch einen einwerthigen Rest gesättigt ist. Zur Erläuterung des Gesagten mögen die beiden für den Cyanursäuremethyläther $[C_3N_3O_3(CH_3)_3]$ sich ergebenden Constitutionsformeln hier eine Stelle finden:

I.



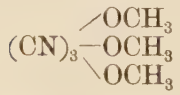
Normaler Aether.

II.

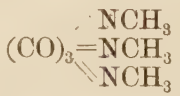


Iso-Aether.

Oder in anderer Weise geschrieben:

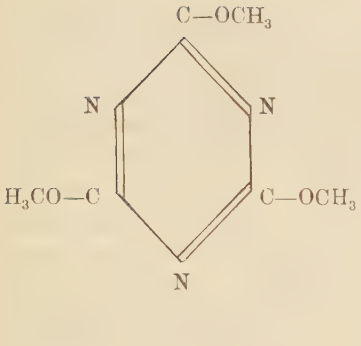


Normale Verbindung.

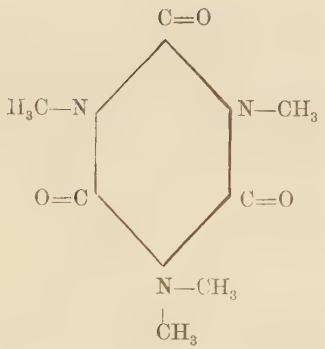


Iso-Verbindung.

Graphisch dargestellt würden sich folgende Schemata ergeben:



Normaler Methyläther.



Iso-Methyläther.

Die in den vorstehenden Formeln ausgedrückte Verschiedenheit der beiden isomeren Reihen wird experimentell erwiesen durch das verschiedene Verhalten derselben gegen Säuren und Alkali. So spaltet sich eine normale Verbindung, z. B. der normale Methyläther, unter dem Einfluss der genannten Agentien durch Wasseraufnahme in Cyanursäure und Methylalkohol:

$$(CN)_3(OCH_3)_3 + 3\,H_2O = (CN)_3(OH)_3 + 3\,CH_3(OH).$$

Die Iso-Verbindung hingegen liefert unter denselben Bedingungen Kohlensäure und Methylamin:

$$(CO)_3(NCH_3)_3 + 3\,H_2O = 3\,CO_2 + 3\,NH_2CH_3.$$

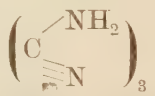
Hieraus lässt sich schliessen, dass das Methyl ($-CH_3$) im ersteren Falle an Sauerstoff, im zweiten an Stickstoff gebunden ist.

Die aus dem Cyanurchlorid erhaltenen Derivate zerfallen nun bei der Behandlung mit Salzsäure oder Alkali im Sinne der ersteren Gleichung, sie liefern Cyanursäure, müssen also normale Verbindungen sein, und mit diesen allein haben wir uns jetzt etwas näher zu beschäftigen.

Betrachten wir zunächst die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Cyanurchlorid.

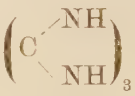
Der Theorie nach muss es auch hier beide Reihen von Verbindungen geben. So kann z. B. das Melamin ($C_3N_3H_6$), welches bei der erschöpfenden Einwirkung von Ammoniak auf das Cyanurchlorid entsteht, in folgender Weise constituirt gedacht werden:

I.

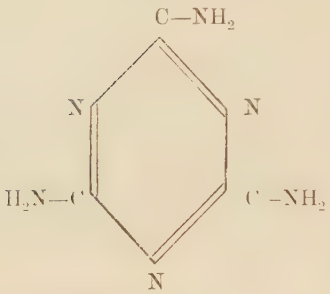


Normales Melamin.

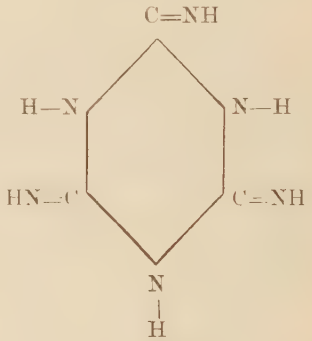
II.



Iso-Melamin.

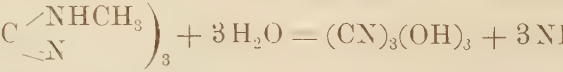


Amido-Verbindung.



Imido-Verbindung.

Die Derivate nun, für welche die erstere Formel zutrifft, werden durch Wasseraufnahme unter Abspaltung von Aminen wieder in Cyanursäure übergehen, z. B.:



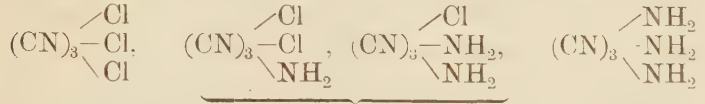
Normales Methylmelamin.

während die Substanzen, welche die Imidostructur besitzen, Ammoniak und Isocyanursäureäther liefern werden:

Iso-Methylmelamin.

wie dieses in der That auf experimentellem Wege nachgewiesen ist.

Die Theorie zeigt uns mehrere Zwischenverbindungen an, welche aus dem Cyanurchlorid durch Einwirkung von Ammoniak entstehen können,



Cyanurchlorid — Zwischenverbindungen — Melamin

ehe wir schliesslich zu dem Melamin, dem Endprodukte dieser Reaction, gelangen. Auf einen engen Zusammenhang zwischen dem Cyanurchlorid und dem Melamin hatten schon Cloëz und Cannizzaro[1]) im Jahre 1851 bei ihrer Arbeit über das Cyanamid hingewiesen, doch wurde dieser Gegenstand von ihnen nicht weiter verfolgt. Liebig[2]) war der Erste, der das Verhalten des Ammoniak zum Cyanurchlorid experimentell untersuchte. Er fand, dass dieser Körper beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak und gelindem Erwärmen, oder indem er über gepulvertes Chlorcyan Ammoniakgas leitete, seine krystallinische Beschaffenheit unter Wärmeentwicklung verlor und in ein weisses Pulver zerfiel, welches er als ein chlorhaltiges Cyanamid (Chlorocyanamid) von der Zusammensetzung ($C_3H_4N_5Cl$) erkannte. Doch begnügte sich dieser Forscher damit, den Körper isolirt und gezeigt zu haben, dass sich bei der Einwirkung von Ammoniak eine chlorhaltige Substanz bildet. In gleicher Weise erhielt Laurent[3]) nach ihm durch Wechselwirkung von Anilin auf das feste Chlorcyan eine Verbindung von der Zusammensetzung [$C_3H_2(C_6H_5)_2N_5Cl$], welche mit dem Namen Chlorocyananilid belegt wurde.

---

[1]) Cloëz und Canissaro, Compt. rend. 30, 62.

[2]) Liebig, Lieb. Ann. X. 45.

[3]) Laurent, Ann. de chim. et de Phys. (3.) 22, 97.

P. Claësson[1]) und A. W. Hofmann[2]) bewiesen nun viele Jahre später zu gleicher Zeit und unabhängig von einander in ihren Arbeiten über „Normale Cyanurverbindungen“ und „Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf den Sulfocyanursäuremethyläther und das Cyanurchlorid. Normale alkylirte Melamine“, dass jene von Liebig und Laurent gefundenen Körper als Zwischenverbindungen zwischen dem Cyanurchlorid und Melamin einerseits, sowie dem Cyanurchlorid und Triphenylmelamin andererseits aufzufassen sind, dass sie die Formeln:

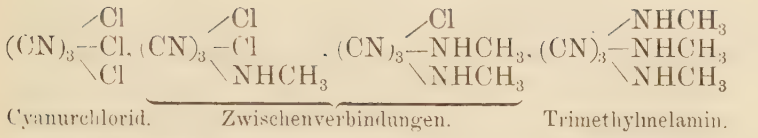
$$(CN)_3\begin{cases}Cl\\NH_2\\NH_2\end{cases} \text{ und } (CN)_3\begin{cases}Cl\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$$

besitzen und deshalb die Bezeichnung „Chlorcyanurdiamid“ und „Chlorcyanurdianilid“ verdienen.

Aus dem Chlorcyanurdiamid wurde von Claësson durch Ammoniak und Erhitzen auf 140° das normale Melamin dargestellt, die nämliche Verbindung, welche gleichzeitig auch von A. W. Hofmann aus dem Sulfocyanursäuremethyläther gewonnen worden war. Nach letzterem Forscher ist es auch nicht einmal nöthig das Chlorcyanurdiamid behufs Ueberführung in das Melamin zu isoliren, sondern man erhält schon aus nicht einmal ganz reinem Cyanurchlorid durch längeres Digeriren mit starkem Ammoniak bei 100° reines Melamin.

Behufs Entscheidung der Constitution des Melamins wurde auch die Einwirkung der verschiedenen Ammoniakderivate auf das feste Chlorcyan von den beiden ebengenannten Forschern studirt. Sie fanden, dass immer von den der Theorie nach zu erwartenden Zwischenverbindungen, z. B. bei dem Melamin und dem Cyanurchlorid:

[1]) Claësson, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. (R.) 497.
[2]) A. W. Hofmann, Ebendas. XVIII. 2755.

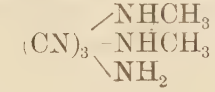


nur der zweite, 1 Chloratom enthaltende Körper gebildet wurde, welcher bei weiterer Einwirkung des betreffenden Amins in das alkylirte Melamin überging.

Aus dem Cyanurchlorid in aetherischer Lösung und dem Methylamin stellte Claësson das Chlorcyanurdimethyldiamin dar, welches durch weitere Aufnahme von Methylamin beim Erhitzen auf 140° in normales Trimethylmelamin übergeführt wurde. Auch A. W. Hofmann hatte das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid $(CN)_3Cl(NHCH_3)_2$ gewonnen, mit welchem er, um das Trimethylmelamin zu bekommen, nochmals Methylamin in methylalkoholischer Lösung unter Ausschluss von Wasser mehrere Stunden bei 100° im Einschlussrohr in Reaction treten liess. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung ist sowohl mit dem Methylmelamin von Claësson als auch mit dem zu gleicher Zeit von A. W. Hofmann aus dem Sulfocyanursäuremethylaether und Methylamin dargestellten identisch.

Die weiteren Verbindungen, welche Claësson und A. W. Hofmann durch Einwirkung der Amine auf das Cyanurchlorid erhielten, will ich nur noch kurz erwähnen.

Das von Laurent entdeckte Chlorcyananilid wurde bei weiterer Einwirkung von Anilin in Triphenylmelamin übergeführt, welches ebenso wie die bereits erwähnten, analogen Verbindungen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180 -200° in Cyanursäure und die betreffenden Amine, (hier in Anilin) zerfiel. — Aus dem zweifach methylamidirten Cyanurchlorid gelang es A. W. Hofmann mit Ammoniak ein zweifach methylamidirtes Melamin



zu isoliren. Ferner war es nicht schwer in der ersteren Verbindung, das noch vorhandene Chloratom durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in die Hydroxylgruppe umzuwandeln, so dass sich eine zweifach methylamidirte Cyanursäure $(CN)_3(OH)(NHCH_3)_2$ bildete, deren Methylaether durch Einwirkung von Natriummethylat auf das zweifach methylamidirte Cyanurchlorid dargestellt wurde.

Die secundären Amine reagiren in ähnlicher Weise wie die primären mit dem Cyanurchlorid: das zeigen uns die weiteren Untersuchungen von A. W. Hofmann[1]). So erhält man die tertiäre Dimethylamidobase oder das Hexamethylmelamin

$$(CN)_3{-}\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}$$

in reinerem Zustande aus Chlorcyan und Dimethylamin, als aus Sulfocyanursäuremethylaether. Auch hier bildet sich zunächst ein chlorhaltiges Zwischenprodukt $(CN)_3Cl[N(CH_3)_2]_2$, welches man jedoch umgehen kann durch Anwendung des salzsauren Salzes an Stelle des freien Dimethylamins.

Das Aethylamin geht mit dem Cyanurchlorid analoge Verbindungen ein, wie das Methylamin. Aus der zunächst gebildeten Chlorbase, welche durch Auflösen in Salzsäure in das salzsaure Salz der Hydroxylverbindung $(CN)_3(NHC_2H_5)_2OH$ übergeht, erhält man durch einen Ueberschuss starker alkoholischer Aethylaminlösung im Einschlussrohr bei 100° das Triaethylmelamin, welches sich wiederum beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Cyanursäure und Aethylamin spaltet. Ebenso wird auch in der Aethylreihe aus Cyanurchlorid und Diaethylamin

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2776.

ein Hexaaethylmelamin leichter rein gewonnen als aus Sulfocyanursäuremethylaether. — Anilin und das Diphenylamin lieferten unter ähnlichen Bedingungen ein Triphenylmelamin und ein Hexaphenylmelamin.

Harold H. Fries[1]) ist es nun zuerst gelungen, beim Studium der Einwirkung des α-Naphtylamins auf das Cyanurchlorid, auch jene 2 Chloratome enthaltenden Verbindungen, welche sich bei der Reaction mit Ammoniak und Aminen als Zwischenproducte der Theorie nach ergeben, zu isoliren. Es wurde so zuerst das einfach-α-naphtylamidirte Cyanurchlorid $(CN)_3Cl_2NHC_{10}H_7$ erhalten beim raschen Vermischen von 1 Mol. festem Chlorcyan mit 2 Mol. α-Naphtylamin in absolut aetherischer Lösung, während man beim langsamen Zutröpfeln von 1 Mol. Cyanurchlorid zu 4 Mol. α-Naphtylamin das zweifach-α-naphtylamidirte Cyanurchlorid $(CN)_3Cl(NHC_{10}H_7)_2$ erhielt. Beide Substanzen liefern beim Erhitzen mit 4 resp. 2 Mol. α-Naphtylamin im geschlossenen Rohr auf 100° das α-Trinaphtylmelamin $(CN)_3(NHC_{10}H_7)_3$. In gleicher Weise wurde unter gegebenen Bedingungen auch das β-Trinaphtylmelamin nebst den beiden chlorhaltigen Zwischenverbindungen dargestellt.

Bei der Einwirkung von Diaminen, z. B. von Toluylendiamin bildet sich zunächst durch tropfenweise Mischung von 1 Mol. Cyanurchlorid mit 2 Mol. Toluylendiamin in absolutem Alkohol das primäre Toluylendiamidocyanurchlorid $(CN)_3Cl_2NHC_7H_6 . NH_2$. Die secundäre Verbindung wurde durch Vermischen einer aetherischen Lösung von Cyanurchlorid mit einem Ueberschuss in Alkohol gelösten Toluylendiamins erhalten, während der tertiäre Körper durch Erhitzen eines Gemenges von festem Chlorcyan und Toluylendiamin im Einschlussrohr auf 100° ent-

[1]) H. Fries, Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 242 und 2056.

stand. In gleichem Sinne wirkt auch das Phenylhydrazin auf das Cyanurchlorid ein, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es später unter geeigneten Bedingungen auch noch gelingen wird, von den Körpern die 2 Chloratome enthaltenden Verbindungen zu isoliren, welche, wie wir oben gesehen, bei der Reaction mit Cyanurchlorid gleich die zweite, 1 Chloratom enthaltende, Substanz lieferten.

Wie wir bereits erfahren, setzt sich das Cyanurchlorid mit Wasser beim Erwärmen in Cyanursäure und Salzsäure um. Eine ähnliche Umwandlung erleidet nun dieser Körper auch, wie A. W. Hofmann[1]) gezeigt hat, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid. Es wird die Sulfocyanursäure $(CN)_3(SH)_3$ gebildet, welche derselbe Forscher früher aus dem Sulfocyanursäuremethyläther[2]) durch Erhitzen mit Natriumsulfid auf 250° gewonnen hat. Es bildet sich bei dieser Reaction zunächst das Natriumsalz der Säure, welches nach dem Lösen des erhaltenen Produktes in Wasser auf vorsichtigem Zusatz von Salzsäure auskrystallisirt, während überschüssige Säure die Sulfocyanursäure fällt. Auch die Aether dieser Verbindung kann man gewinnen, wenn Cyanurchlorid auf die Natriummercaptide der verschiedenen Alkohole und Phenole in alkoholischer Lösung einwirkt:

$$3\,(CH_3SNa) + (CNCl)_3 = 3\,NaCl + C_3N_3S_3(CH_3)_3.$$

A. Senier[3]) studirte behufs weiterer Feststellung der normalen Constitution der Cyanursäure und des Melamins die Einwirkung verschiedener organischer Salze auf das Cyanurchlorid. Durch 8stündiges Erhitzen dieses Körpers mit essigsaurem Natrium im Einschlussrohr auf 100° hoffte er eine acetylirte Cyanursäure zu gewinnen; doch

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2201.
[2]) Ders., Ebendas. 2199.
[3]) A. Senier, Ing.-Diss. Berlin 1887.

ergab es sich, dass hier die Reaction ganz anders verläuft, denn man erhielt Acetylchlorid und cyanursaures Natrium:

$$(CNCl)_3 + 3\,CH_3COONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3\,CH_3COCl,$$

während essigsaures Silber gar keine Einwirkung auf festes Chlorcyan zeigte. Auch aus dem Essigsäureanhydrid gelang es diesem Forscher nicht, die erwartete Acetylcyanursäure zu erhalten; dagegen verläuft die Reaction mit dem benzoësaurem Natrium in analoger Weise, wie oben, indem sich Benzoylchlorid und cyanursaures Natrium bildet. Dieselbe Erscheinung wurde auch beim ameisensauren Natrium beobachtet; nur zersetzt sich hier das zunächst gebildete Formylchlorid in Kohlenoxyd und Salzsäure. Bei weitem anders war jedoch die Einwirkung von Benzamid auf Cyanurchlorid im geschlossenen Rohr bei 100°, welche gleichfalls von Senier untersucht wurde in der Hoffnung, benzoylsubstituirtes Melamin zu erhalten. Es bildete sich weder dieser Körper noch Melamin und Benzoylchlorid, sondern Cyanursäure, Benzonitril und Salzsäure, im Sinne folgender Gleichung:

$$(CNCl)_3 + 3\,C_6H_5CONH_2 = (CN)_3(OH)_3 + 3\,C_6H_5CN + 3\,HCl.$$

Diese Reaction lässt sich in der Weise erklären, dass das Cyanurchlorid ähnlich wie Phosphorpentachlorid zunächst Wasser abspaltend auf das Benzamid einwirkt, Benzonitril bildet und sich dann selbst mit Wasser in Salzsäure und Cyanursäure umsetzt. – Bei diesen Versuchen gelang es auch die vergebens aus dem Cyanurchlorid und benzoësaurem Natrium angestrebte benzylirte Cyanursäure, $C_3N_3O_3(C_6H_5CO)_3$, aus Benzylchlorid und cyanursaurem Silber durch 8—10 stündiges Erhitzen im Einschlussrohr zu erhalten. Es ist dieses eine der acetylirten Cyanursäure sehr ähnliche Verbindung, welche von

Ponomareff[1]) dargestellt und in seiner Arbeit „Zur Frage über die Constitution der Cyanursäure" beschrieben ist.

Wenden wir uns nunmehr den normalen Cyanursäureäthern zu, deren Kenntniss und leichte Darstellung aus dem Cyanurchlorid wir hauptsächlich den Untersuchungen von Ponomareff[2]), Claësson[3]) und A. W. Hofmann[4]) verdanken.

Die normalen Cyanursäureäther sind schon seit längerer Zeit bekannt. Sie wurden zuerst von A. W. Hofmann und Olshausen[5]) durch Polymerisation der von Cloëz[6]) entdeckten Cyanätholine erhalten, indem sich bei der Einwirkung von Chlorcyangas auf eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat nicht das Methylcyanat, sondern die trimolekulare Verbindung, das Methylcyanurat, vom Schmelzpunkt 132° bildete. Es ist dieses ein normaler Aether: er zerfällt nämlich beim Destilliren mit Alkali in Cyanursäure und Methylalkohol, während er durch Erhitzen in den schon länger bekannten Isoäther vom Schmelzpunkt 175° übergeht.

In der Aethylreihe gelang es allerdings damals nicht, den normalen Triäthylcyanursäureäther zu isoliren: es bildete sich hier eine Mischung des Diäthyläthers einer Amidocyanursäure $(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2$ und des Aethyläthers einer Diamidocyanursäure $(CN)_3(NH_2)_2OC_2H_5$, bis Mulder an Stelle des gasförmigen Chlorcyans Bromcyan anwandte und dadurch den normalen Triäthyläther erhielt. Ein normaler Phenyläther wurde jedoch aus Chlorcyangas und

[1]) Ponomareff, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 3261.
[2]) Ders., Ebendaselbst.
[3]) Claësson, Ebendaselbst. XVIII. (R.) 496 und 497.
[4]) Hofmann, Ebendaselbst. XIX. 2061.
[5]) Ders., Ebendaselbst. III 269.
[6]) Cloëz, Compt. rend. 44, 482.

Natriumphenylat dargestellt, und zwar ist das Product eine trimolekulare Verbindung, welche sich durch ihre Krystallisation und ihren Schmelzpunkt von dem schon früher bekannten Isokörper unterscheidet.

Ponomareff[1]) versuchte nun statt des gasförmigen Chlorcyans das Cyanurchlorid, sowie das Cyanurbromid anzuwenden und erhielt in der That die normalen Aether, welche mit dem Quecksilberchlorid Verbindungen, z. B. $(CN)_3O_3(C_2H_5)_3.HgCl_2$, liefern, was nach seiner Ansicht als ein Unterscheidungsmerkmal der normalen und der Isokörper gelten kann, indem letztere diese Reaction nicht zeigen.

A. W. Hofmann[2]) unterzog nun die sämmtlichen bisherigen Darstellungsweisen der normalen Cyanursäureäther einer nochmaligen genauen Prüfung und stellte den normalen Trimethyläther mit Hülfe des Chlor-, Brom- und Jodcyans in der früheren Weise dar. Da sich aber hierbei stets sehr viele Nebenprodukte bildeten, so ging er wie nachher in allen seinen weiteren Untersuchungen zu der von Ponomareff zuerst angewendeten Methode mit dem Cyanurchlorid über. Es wurde so ein bedeutend reineres Produkt erhalten. Das feste Chlorcyan reagirte sehr energisch und brauchte nicht einmal ganz rein zu sein, um trotzdem befriedigende Resultate zu ergeben. Der auf diese Weise durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf in überschüssigen Methylalkohol gelöstes Natriummethylat erhaltene Methyläther zeigt einen Schmelzpunkt bei 135° (früher 132° und liefert beim Destilliren bei 265° nur wenig von der Isoverbindung. Neben dem Methylaether bildet sich bei Anwendung einer nicht genügenden Menge Alkali als Zwischenprodukt eine normale Dimethylcyanursäure $(CN)_3(OCH_3)_2OH$, welche leicht bei Zufuhr von

[1]) Ponomareff, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 3261.
[2]) Hofmann, Ebendaselbst. XIX. 2063.

Wärme in den Isokörper[1]) übergeht. Ein Dimethylaether der normalen Amidocyanursäure wird erhalten, wenn man den Methylaether einige Tage mit Ammoniak übergossen stehen lässt. — In der Aethylreihe wurden die analogen Verbindungen isolirt, so z. B. das normale Triaethylcyanurat, welches schon von Mulder, Claësson und Ponomareff zum Theil bekannt und untersucht war. Als eine neue Bildungsweise ist jedoch zu erwähnen, dass sich dieser Körper auch aus dem Trimethylaether durch Behandeln mit einer äquivalenten Menge von in absolutem Alkohol gelöstem Natriumaethylat gewinnen lässt. Eine normale Diaethylcyanursäure wird leicht durch Verdampfen des Triaethylaethers auf dem Wasserbade erhalten. Ebenso wurden ein Diaethylaether der normalen Amidocyanursäure und ein Aethylaether der normalen Diamidosäure mit Hülfe des Cyanurchlorids in analoger Weise wie in der Methylreihe gewonnen.

Wie weitere Versuche gezeigt haben, wirkt auch in der Propyl- und Amylreihe das Cyanurchlorid in ähnlicher Weise ein, und zwar in letzterer ungleich heftiger als das früher zur Anwendung gelangte gasförmige Chlorcyan. In noch verstärkterem Maasse zeigte sich diese Erscheinung bei der Darstellung des normalen Phenylcyanurates aus Cyanurchlorid und phenolhaltigem Natriumphenolat, wo das Phenol durch die beim Eintragen des Cyanurchlorids sich entwickelnde Wärme flüssig bleibt. Dieses Phenylcyanurat ist eine sehr beständige Verbindung, welche sich durch Wärme nicht in das Isocyanurat vom Schmelzpunkt 207° überführen lässt, sich mit Säuren und Alkalien sehr schwer zersetzt und erst beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bei 180° in Phenol und Cyanursäure gespalten wird.

[1]) Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2794.

Experimenteller Theil.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Geheimrath Prof. Dr. A. W. Hofmann, erforschte ich im Anschluss an dessen ausführliche Untersuchung „Zur Geschichte der Cyanursäureaether“ [1]) die Einwirkung von Cyanurchlorid auf Phenole der höheren Reihen, um zu erfahren, ob sich in der aromatischen Reihe ebenso wie in der Fettreihe die normalen Cyanursäureaether bilden. Der Versuch hat die Erwartung in jeder Weise bestätigt, und es sind so eine Reihe normaler Cyanurate und ähnlicher Verbindungen erhalten worden, die ich im Nachfolgenden kurz beschreiben will. — Vorher möchte ich jedoch noch einiger Versuche Erwähnung thun, die ich mit dem von A. W. Hofmann [2]) dargestellten Triphenylcyanurat ausgeführt habe.

Das für alle folgenden Versuche nothwendige Cyanurchlorid wurde im wesentlichen nach der von H. Fries [3]) angegebenen Methode in der Weise dargestellt, dass man, nach vollständiger Sättigung von 375 gr. wasserfreiem Chloroforms mit Chlor, den Cyanwasserstoff, welcher nach Claësson's [4]) Vorschrift aus 500 gr. Ferrocyankalium, 350 gr. conc. Schwefelsäure und 500 gr. Wasser in einer schräg aufrecht stehenden und mit Kühler verbundenen

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2061.
[2]) Ders., Ebendas. 2082.
[3]) H. Fries, Inaug.-Diss. Berlin 1887. S. 30.
[4]) Claësson, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. [2.] 496.

Retorte entwickelt wird, direkt durch mehrere grosse U-förmige Chlorcalciumröhren, die in einem Becherglase mit Wasser auf 30—35° erwärmt werden, gehen lässt und von dort aus in die mit Chlor gesättigte Chloroformlösung einleitet. Die weitere Darstellung ist dann genau so wie am genannten Orte ausführlich beschrieben.

Für die letzten Versuche wurde das Cyanurchlorid aus der Fabrik des Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen, und obwohl dieses nicht ganz chemisch rein war, so genügte es doch für viele Versuche; andernfalls wurde das Präparat im Soxhelet'schen Extractionsapparate mit absolutem Aether ausgezogen, woraus es sehr schön weiss und rein krystallisirte.

Tri-p-nitrophenylcyanurat.

$$(CN)_3 \begin{cases} \overset{1}{O}C_6H_4 . \overset{4}{N}O_2 \\ OC_6H_4 . NO_2 \\ OC_6H_4 . NO_2 \end{cases}$$

Das normale Triphenylcyanurat lässt sich leicht in eine Nitroverbindung überführen, wenn man 1 gr. des Körpers in 8 ccm. rother rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52, welche in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz unter 0° abgekühlt ist, in sehr kleinen Portionen und unter möglichster Vermeidung von Erwärmung einträgt. Es findet hierbei sofort Reaction statt, indem sich der Körper unter Erwärmung der Flüssigkeit und Entwicklung von Stickstoffdioxyd löst. Auf allmählichen Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelblich weisser, flockiger Körper aus, welcher in kaltem Wasser unlöslich, wenig in heissem Wasser und verdünntem Alkohol löslich ist. In gewöhnlichem Alkohol ist er sehr schwer, leicht jedoch in Eisessig löslich und krystallisirt daraus

in mikroskopisch kleinen, schwach gelbgefärbten Täfelchen vom Schmelzpunkt 194°. Auf dem Platinblech verbrennt die Verbindung mit russender Flamme, ist in heisser Salzsäure schwer löslich, während sie sich beim Kochen mit Natronlauge allmählich mit gelber Farbe löst. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0.222 gr. lieferten 0,42 gr. CO_2 und 0.0575 gr. H_2O.

II. 0.2175 gr. gaben bei 772 mm. B. und 19° Lufttemp. 31,8 ccm. N.

Der Formel $(CN)_3O_3(C_6H_4NO_2)_3 = C_{21}H_{12}O_9N_6$ entsprechen die Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{21}	252	51,22	51,59	—
H_{12}	12	2,44	2,87	—
N_6	84	17,08	—	17,11
O_9	144	29,26	—	—
	492	100,00		

Beim mehrstündigen Erhitzen mit Salzsäure am Rückflusskühler geht der Körper unter Aufnahme von 3 Mol. Wasser in Cyanursäure und p-Nitrophenol vom Schmelzpunkt 114° über.

Vergeblich waren die Bemühungen aus der Nitroverbindung sowohl durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung als auch mit Zinn und Salzsäure eine Amidoverbindung zu erhalten. Im letzteren Falle schied sich nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der concentirten Lösung ein in Nadeln krystallisirender Körper aus, der in kaltem Wasser und Alkohol schwer, leicht aber in heissem Wasser löslich war. Ein Schmelzpunkt, war nicht zu beobachten ein Platindoppelsalz nicht darstellbar. In Säuren ist die Substanz

nicht, leicht hingegen in Alkalien löslich. Oefters umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, stellte sie ein hellgraues Pulver dar, welches beim Erhitzen im Glasrohr sublimirte und dabei den stechenden Geruch nach Cyansäure verbreitete. Beim Hinzufügen von sehr conc. Natronlauge zu der wässrigen Lösung schied sich nach einiger Zeit das in heissem Wasser sehr schwer lösliche tertiäre Natriumsalz der Cyanursäure aus. Der vorliegende Körper ist somit zweifellos wasserfreie Cyanursäure. Zum Ueberfluss wurde auch noch die Analyse angestellt:

0,1695 gr. gaben bei 767,5 mm. B. und 17° Lufttemp. 47,5 ccm. N.

	Berechnet für $(CN)_3(OH)_3$ (wasserfrei).	Gefunden.
N	32,56	32,68.

Das p-Nitrophenylcyanurat hat sich also mithin beim Amidiren mit Zinn und Salzsäure unter Wasseraufnahme nach der Gleichung:

$$(CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4\overset{4}{N}O_2)_3 + 3H_2O = (CN)_3(OH)_3 + 3C_6H_4\underset{1}{(OH)}\overset{4}{N}O_2$$

in Cyanursäure und p-Nitrophenol gespalten.

Das **o-Nitrophenylcyanurat** hoffte ich direkt aus dem o-Nitrophenol und dem Cyanurchlorid zu gewinnen. Es wurden nach der Gleichung:

$$(CNCl)_3 + 3C_6H_4(O\overset{1}{N}a)\overset{2}{N}O_2 = (CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4\overset{2}{N}O_2)_3 + 3NaCl$$

3 Mol. des bei 100° getrocknetem Natriumsalzes, welches sich wasserfrei in schönen dunkelrothen Prismen beim Lösen von o.-Nitrophenol in Natronlauge ausscheidet, mit 1 Mol. Cyanurchlorid innig gemischt, und dann das Ge-

menge 4—6 Stunden in wasserfreiem Chloroform am Rückflusskühler lebhaft erhitzt. Der in Chloroform unlösliche Rückstand erwies sich als Kochsalz und noch unzersetztes Nitrophenolnatrium. Die Chloroformlösung hinterliess beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen gelblich weissen, wachsartigen Rückstand, welcher sich in kaltem und heissem Wasser fast gar nicht, in Alkohol schwer, leicht hingegen in Eisessig löste. Der Körper ist in Natronlauge schwer mit gelber Farbe löslich, schmilzt auf dem Platinblech und verbrennt mit russender Flamme; es kann aber trotz wiederholten Umkrystallisirens aus Eisessig kein constanter Schmelzpunkt erhalten werden. Nach dem Trocknen bei 100° ist das Produkt ein weisses Pulver, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

I. 0,1645 gr. ergaben 0,0915 gr. AgCl = 13,75 pCt. Cl.
II. 0,1415 gr. lieferten bei 14° Lufttemp. und 761,2 mm. B. 22,9 ccm. N = 18,1 pCt. N.
III. 0,1295 gr. gaben 0,2065 gr. CO_2 = 43,48 pCt. C und 0,03 gr. H_2O = 2,57 pCt. H.

Es ist hiernach die vorliegende Verbindung als ein Gemenge von

$$(CN)_3\begin{cases}Cl\\OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases} \quad \text{ud} \quad (CN)_3\begin{cases}Cl\\Cl\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$$

anzusehen.

Vergeblich waren die Bemühungen, den letzteren Körper $(CN)_3Cl_2(\overset{1}{O}C_6H_4N\overset{2}{O}_2)$ rein zu erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Cyanurchlorid auf 1 Mol. o-Nitrophenolnatrium. Es bildete sich auch hier beim längeren Erhitzen mit Chloroform am Rückflusskühler stets ein Gemenge verschiedener chlorhaltiger Verbindungen.

Tri-o-kresylcyanurat.

$$(CN)_3{<}\begin{matrix}O\overset{1}{C_6}H_4\overset{2}{C}H_3\\ O\overset{1}{C_6}H_4\overset{2}{C}H_3\\ O\overset{1}{C_6}H_4\overset{2}{C}H_3.\end{matrix}$$

Ein derartiger Körper wird in ähnlicher Weise wie das normale Phenylcyanurat[1]) erhalten, wenn man im Sinne der Gleichung:

$$3C_6H_4(\overset{1}{O}H)\overset{2}{C}H_3 + 3Na + (CNCl)_3 = 3H + 3NaCl + (CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4\overset{2}{C}H_3)_3$$

einen grossen Ueberschuss (circa 10 gr.) von o-Kresol zum Schmelzen erhitzt und in die Masse nach und nach in kleinen Portionen Natrium einträgt, solange sich selbiges noch im Kresol löst. Anfangs ist schwaches Erwärmen nöthig, um die Reaction einzuleiten, dann ist dieselbe auch ohne Erhitzen sehr lebhaft, und erst zuletzt, wenn die Masse fest zu werden beginnt, erwärmt man wieder, um noch den Rest des Natriums zu lösen. Die beim Erkalten sehr schnell erstarrende Lösung von Kresolnatrium in überschüssigem Kresol wird bis zum Schmelzen erhitzt und nun ein geringer Ueberschuss, als die auf 3 Na berechnete Menge Cyanurchlorid (2,4 gr.) in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Sofort findet eine lebhafte Reaction statt, indem sich das Cyanurchlorid auflöst; erst ganz zuletzt, wenn die Masse wieder fest zu werden beginnt, ist schwaches Erwärmen nöthig, um den Rest des Cyanurchlorids zu zersetzen. Das erkaltete rothbraune, zähe Produkt wird zur Entfernung des Chlornatriums und überschüssigen Kresols mit verdünnter Natronlauge wiederholt schwach erwärmt und mit Wasser, bis die alkalische Reaction verschwunden, ausgewaschen. Der so erhaltene bröckelige, graue Körper ist nicht in Natronlauge und

[1]) A. W. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 2082.

kaltem Wasser, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in langen, schwach gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. Die Ausbeute betrug 56 pCt. der theoretischen:

I. 0,3295 gr. lieferten 0,8755 gr. CO_2 und 0,166 gr. H_2O.

II. 0,1885 gr. gaben bei 17° Lufttemp. und 746,5 mm. B. 17,75 ccm. N.

Der Formel $(CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4\overset{2}{C}H_3)_3$ entsprechen die Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{24}	288	72,18	72,46	—
H_{21}	21	5,26	5,58	—
N_3	42	10,52	—	10,72
O_3	48	12,04	—	—
	399	100,00		

Tri-m-kresylcyanurat.

Das Tri-m-kresylcyanurat $(CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4\overset{3}{C}H_3)_3$ ist ein der Ortho-Verbindung sehr ähnlicher Körper und wird genau in derselben Weise wie dieser durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf m-Kresolnatrium in überschüssigem m-Kresol erhalten. Wiederholt aus Eisessig, worin er leicht löslich, umkrystallisirt, stellt er fast weisse, mikroskopische büchelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 225° dar. In kaltem Wasser und Natronlauge ist er nicht, wenig in heissem Wasser und sehr schwer in Alkohol und Aether löslich. Die Ausbeute betrug 43 pCt. der theoretischen.

I. 0,3025 gr. gaben 0,799 gr. CO_2 und 0,1479 gr. H_2O.

II. 0,2005 gr. lieferten bei 759 mm. B. und 21° Lufttemp. 19,2 ccm. N.

m-$(C_6H_4CH_3)_3O_3(CN)_3 = C_{24}H_{21}O_3N_3$.

	Theorie.		Versuch. I.	II.
C_{24}	288	72,18	72,03	—
H_{21}	21	5,26	5,43	—
N_3	42	10,52	—	10,88
O_3	48	12,04	—	—
	399	100,00		

Tri-p-kresylcyanurat.

Zur Darstellung des normalen Tri-p-kresylcyanurats $(CN)_3\overset{1}{O}_3(C_6H_4\overset{4}{C}H_3)_3$ werden unter den obigen Bedingungen in 5 gr. p-Kresol vom Schmelzp. 36° 0,3 gr. Natrium eingetragen und 1,7 gr. Cyanurchlorid hinzugegeben. Das Rohprodukt, eine gelbbraune erstarrte, wachsartige Masse, geht nach dem Behandeln mit Natronlauge und Wasser in eine weissgraue, bröckelige Substanz über, welche in Natronlauge und Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer, leicht aber in Eisessig löslich ist. Aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisirt, werden weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 207° erhalten. Die Ausbeute war in diesem Falle fast quantitativ. Bei der Analyse gaben:

0,2035 gr. bei 21° Lufttemp. und 733 mm. B. 20 ccm. N.

Berechnet für $(CN)_3O_3(C_6H_4CH_3)_3$.		Gefunden.
N	10,52	10,77 pCt.

Tri-Eugenylcyanurat.

$$[C_6H_3(CH_2 . \overset{1}{C}H : CH_2)(\overset{3}{O}CH_3)]_3(O_3\overset{4}{C}_3N_3).$$

Das Eugenol bildet in derselben Weise wie die Kresole ein normales Cyanurat, wenn man 3 Mol. des Natriumsalzes in überschüssigem Eugenol mit 1 Mol. Cyanurchlorid reagiren lässt. Es wurden in 5 gr. Eugenol anfangs unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach 0,4 gr.

Natrium eingetragen, und nachdem zuletzt unter starkem Erwärmen alles Natrium vom Eugenol aufgenommen war, zu der geschmolzenen, dunkelgefärbten Masse 2 gr. Cyanurchlorid hinzugesetzt, wobei eine lebhafte Reaction eintrat. Das erhaltene braune Produkt geht nach dem Entfernen des überschüssigen Eugenols und Chlornatriums durch wiederholtes Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Wasser in eine ölartige, gelbe Verbindung über, welche erst nach längerem Stehen erstarrt. Der Körper ist in Natronlauge und kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig in heissem Wasser, leicht in Eisessig, schwer dagegen in Aether und Alkohol löslich, woraus er in mikroskopischen Blättchen von schwach gelber Farbe, die bei 122° schmelzen, krystallisirt. Die Verbindung, welche auf die Formel:

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH_2-CH=CH_2 & 1\\ OCH_3 & 3\\ OCN & 4\end{cases}\right)_3 = C_{33}H_{33}N_3O_6$$

stimmt und mit russender Flamme verbrennt, ergab folgende Werthe:

I. 0,2465 gr. lieferten 0,6281 gr. CO_2 und 0,1325 gr. H_2O.

II. 0,2225 gr. gaben bei 15° Lufttemp. und 774,5 mm. B. 13,9 ccm. N.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{33}	396	69,84	69,49	—
H_{33}	33	5,82	5,93	—
N_3	42	7,40	—	7,45
O_6	96	16,94	—	—
	567	100,00		

Tri-Thymylcyanurat

$$[C_6H_3(C_3H_7)(\overset{1}{C}H_3)]_3(\overset{3}{O}CN)_3$$

wird erhalten, wenn man 0.4 gr. Natrium auf 10 gr. Thymol und 2 gr. Cyanurchlorid einwirken lässt. Das mit verdünnter Natronlauge und Wasser gereinigte Produkt ist in Wasser nicht, in Alkohol schwer, leicht jedoch in Aether und Eisessig löslich. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet es sich zunächst flockig aus und verwandelt sich erst nach längerer Zeit in kleine Krystalle. Die Substanz verbrennt mit russender Flamme und erweist sich beim Kochen mit Säuren wenig löslich. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol stellt sie ein wenig gelbgefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 151° dar.

0,2065 gr. gaben bei 16° Lufttemp. und 743 mm. B. 15,25 ccm. N.

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\ C_3H_7\\ OCN\ 3\end{cases}\right)_3 = C_{33}H_{39}O_3N_3.$$

	Theorie.		Versuch.
C_{33}	396	75,43	—
H_{39}	39	7,43	—
N_3	42	8,00	8,35
O_3	48	9,14	—
	525	100,00	

Die beiden nachstehend zu beschreibenden Naphtoläther konnten auf keine Weise im krystallisirten und gereinigten Zustande erhalten werden und mussten deshalb ohne jede weitere Reinigung analysirt werden.

α-Tri-Naphtylcyanurat.

$$(CN)_3O_3(C_{10}H_7)_3.$$

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Cyanurchlorid (1.5 gr.) auf α-Naphtolnatrium in α-Naphtol (0,4 gr. Na eingetragen in 12 gr. Naphtol) und stellt nach

dem Entfernen des überschüssigen Naphtols und abgeschiedenen Kochsalzes durch wiederholtes Behandeln mit Natronlauge und Wasser ein in kaltem Wasser und Natronlauge unlösliches, grün-gelbes Pulver dar. In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es wenig löslich, leichter dagegen in Eisessig, Benzol, Nitrobenzol und Chloroform, doch scheidet es sich aus allen diesen Lösungsmitteln nur langsam und stets flockig aus. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper und verbrennt mit russender Flamme: der Schmelzpunkt ist nicht constant, indem sich die Substanz zwischen 160-225° zersetzt. Beim Kochen mit Alkali und Säuren ist der Körper sehr wenig löslich. Die nach dem Trocknen der Substanz über Schwefelsäure erhaltenen Zahlen entsprechen annähernd der Verbindung $(CN)_3O_3(C_{10}H_7)_3$:

I. 0,1998 gr. lieferten 0,5556 gr. CO_2 und 0,0752 H_2O.

II. 0,291 gr. gaben bei 14° Lufttemp. und 764 mm. B. 18,7 ccm. N.

			I.	II.
C_{33}	396	78,10	75,34	—
H_{21}	21	4,14	4,18	—
N_3	42	8,28	—	7,85
O_3	48	9,48	—	—
	507	100,00		

β-Tri-Naphtylcyanurat.

Der α-Verbindung analog wird das β-Naphtylcyanurat $(CN)_3O_3(C_{10}H_7)_3$ erhalten, welches ein hellgraues, in Natronlauge und Wasser unlösliches Pulver darstellt und bei 220° zu zerfallen beginnt. In heissem Wasser, Alkohol und Aether ist es wenig, etwas mehr in Benzol und Chloroform löslich: doch blieben auch hier die Krystallisationsversuche erfolglos. Die Analyse des ungereinigten, bei 100° getrockneten Produktes lieferte nachstehende Resultate:

I. 0,2006 gr. gaben 0.563 gr. CO_2 und 0.08 gr. H_2O.
II. 0,204 gr. lieferten bei 15,5° Lufttemp. und 766,5 mm. B. 14 ccm. N.

$$\beta\,(CN)_3O_3(C_{10}H_7)_3 = C_{33}H_{21}N_3O_3.$$

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{33}	396	78,10	76,54	—
H_{21}	21	4,14	4,43	—
N_3	42	8,28	—	8,11
O_3	48	9,48	—	—
	507	100,00		

Lässt man auf Cyanurchlorid wässriges Ammoniak einwirken, so findet schon in der Kälte eine lebhafte Reaction statt, es geht hierbei der Körper aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand über. Bei schwachem Erwärmen ist die Umwandlung vollständig, und hat sich das bekanntlich von Liebig [1]) entdeckte Chlorcyanurdiamid

$$(CN)_3{<}\begin{matrix}Cl\\NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

gebildet, welches nach dem Abfiltriren, Auswaschen bis zur Entfernung des Salmiak und Trocknen bei 100° ein ziemlich weisses, in Wasser fast gar nicht lösliches, amorphes Pulver darstellt und die von Liebig am obigen Orte angeführten Reactionen zeigt.

Durch Einwirkung von Phenolaten auf diese Verbindung hoffte ich Körper von der allgemeinen Formel $(CN)_3(NH_2)_2(OR)$ erzielen zu können. Der Versuch ergab jedoch, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Phenolnatrium in Phenol auf Chlorcyanurdiamid stets unter Ammoniak-Entwicklung normales Phenyl-

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. X. 38.

cyanurat vom Schmelzpunkt 224° bildet in folgender Weise:

$$(CN)_3\begin{cases}Cl \\ NH_2 \\ NH_2\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5(ONa) \\ C_6H_5(OH) \\ C_6H_5(OH)\end{matrix} = NaCl + 2\,NH_3$$

$$+\ (CN)_3\begin{cases}OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ OC_6H_5.\end{cases}$$

Lässt man dagegen auf Phenolnatrium (1 Mol.) in Phenol die genau berechnete Menge Chlorcyanurdiamid (1 Mol.) reagiren, so findet keine Ammoniak-Entwicklung statt, und man erhält ein Chlorcyanurdiamid, in welchem das Chlor durch die Gruppe (OC_6H_5) ersetzt ist, d. i. ein

Phenylammelin:

$$(CN)_3\begin{cases}NH_2 \\ NH_2 \\ OC_6H_5.\end{cases}$$

Zur Darstellung werden 0,5 gr. Natrium allmählich in überschüssiges Phenol (2—3 gr.) eingetragen, und dann zu der festen schwarzen Masse, welche bis zum Schmelzen erhitzt wird, in kleinen Portionen die fein gepulverte, berechnete Menge (3,2 gr.) Chlorcyanurdiamid zugesetzt. Beim schwachen Erwärmen löst sich das Chlorcyanurdiamid ohne Ammoniakentwicklung auf. Nach dem Erkalten erhält man eine rothbraune erstarrende, zähe Masse, welche nach Behandeln in der Kälte mit verdünnter Natronlauge und Wasser ein weisses, bröckeliges Aussehen gewinnt. Aus verdünntem Alkohol, worin der Körper leicht löslich ist, wiederholt umkrystallisirt, wird ein bei 245° schmelzendes fast weisses Krystallpulver erhalten, welches in Wasser fast gar nicht, in Alkohol und Aether schwer löslich erscheint. Die Ausbeute betrug über 90 pCt. der theoretischen.

Auf die Formel $(CN)_3(NH_2)_2(OC_6H_5)$ berechnet, gaben:

I. 0,2291 gr. = 0,449 gr. CO_2 und 0,0962 gr. H_2O.
II. 0,0472 gr. bei 753,4 mm. B. und 18° Lufttemp. 14.25 ccm. N.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_9	108	53,20	53,44	—
H_9	9	4,43	4,66	—
N_5	70	34,48	—	34,55
O	16	7,79	—	—
	203	100,00		

Bei längerem Kochen mit Alkali am Rückflusskühler löst sich der Körper unter Ammoniakentwicklung zu einer rothgelben Flüssigkeit.

Durch anhaltendes Kochen des Phenylammelins (1 gr.) am Rückflusskühler mit genau 2 Mol. festen Kalihydrats (0,5 gr.), welches in wenig Wasser gelöst war, hoffte ich durch Aufnahme von 2 Mol. H_2O unter Ammoniakentwicklung zu einer monophenylirten Cyanursäure zu gelangen nach der Gleichung:

$$(CN)_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\OC_6H_5\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = 2NH_3 + (CN)_3\begin{cases}OH\\OH\\OC_6H_5\end{cases}.$$

Doch wurde diese Erwartung nicht erfüllt, indem die Reaction, allerdings unter Ammoniakentwicklung und Aufnahme von 2 Mol. H_2O, in folgender Weise verläuft:

$$(CN)_3\begin{cases}NH_2\ \ H\,OH\\NH_2 + \\OC_6H_5\ \ H\,OH\end{cases} = NH_3 + C_6H_5(OH) + (CN)_3\begin{cases}OH\\NH_2\\OH\end{cases}.$$

Die sich hier bildende Säure ist die bekannte **Melanurensäure** (**Ammelid**), und wurde sie als solche sowohl an ihren Eigenschaften, als auch an dem in grossen prächtigen Säulen krystallisirenden salpetersaurem Salze erkannt.

Ferner lieferten bei der Analyse von dem in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden salzsauren Salze:

0,1876 gr. 0,1623 AgCl = 21,44 pCt. Cl.

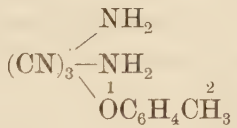
Berechnet für $(CN)_3NH_2(OH)_2 . HCl$.		Gefunden
Cl	21,56	21,44.

Die Ausbeute an Melanurensäure aus dem Phenylammelin stellte sich auf 72 pCt. der theoretischen.

Dem Phenol ähnlich bilden die Kresole mit dem Chlorcyanurdiamid Verbindungen von der Formel:

$$(CN)_3(NH_2)_2OC_6H_4CH_3.$$

O-Kresylammelin



wird erhalten, wenn man in einem Ueberschuss von o-Kresol (circa 6 gr.) 0,6 gr. Natrium in kleinen Mengen einträgt, die hierauf berechnete Menge Chlorcyanurdiamid (4 gr.) portionsweise zu der geschmolzenen Masse hinzufügt und schwach weiter erwärmt. Zuerst findet eine lebhafte Reaction statt, dann ist stärkeres Erwärmen nöthig, um alles Chlorcyanurdiamid zu lösen. Das braune, zähe Rohprodukt wird, wie beim Phenylammelin angegeben, gereinigt und stellt wiederholt aus verdünntem Alkohol, worin es leicht löslich ist, umkrystallisirt einen weissen, bei 225° schmelzenden, krystallinischen Körper dar. In Wasser erweist sich die Verbindung unlöslich. Die Analyse lieferte Zahlen, welche beweisen, dass dem Körper die Formel:

$$(CN)_3(NH_2)_2\overset{1}{O}C_6H_4\overset{2}{C}H_3 = C_{10}H_{11}N_5O$$

zukommt. Die Analyse ergab:

0,1832 gr. = 0,373 gr. CO_2 und 0,0872 gr. H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_{10}	120	55,34	55,52
H_{11}	11	5,07	5,29
N_5	70	32,25	—
O	16	7,34	—
	217	100,00	

In derselben Weise erhält man unter den obigen Bedingungen das

P-Kresylammelin

$$(CN)_3(NH_2)_2\overset{1}{O}C_6H\overset{4}{C}_4H_3$$

aus Chlorcyanurdiamid und p-Kresol als einen in Wasser unlöslichen, leichter in verdünntem Alkohol löslichen Körper. Derselbe ist in reinem Zustande ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 267° und in Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich.

0,12 gr. lieferten bei 22,5° Lufttemp. und 761 mm. B. 34,5 ccm. N.

Berechnet für $(CN)_3(NH_2)_2OC_6H_4CH_3$.		Gefunden
N	32,25	32,5.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass auch das **Eugenol** mit dem Chlorcyanurdiamid eine den eben beschriebenen Körper sehr ähnliche Verbindung liefert. Dieselbe ist in heissem Wasser wenig, in Chloroform und Alkohol schwer löslich und stellt nach vielfachem Umkrystallisiren aus Alkohol im noch nicht ganz reinen Zustande einen gelben, krystallinischen Körper dar, der gegen 240° schmilzt.

Die vorstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im Wintersemester 1886/87 und in der ersten Hälfte des Sommersemesters 1887 im I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin ausgeführt.

Es möge mir verstattet sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Prof. Dr. A. W. Hofmann, meinen innigsten Dank auszusprechen für die unausgesetzte Theilnahme, welche er mir bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche in so reichem Masse erwiesen.

Auch Herrn Professor Dr. Gabriel bin ich für die mir ertheilten werthvollen Rathschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Vita.

Natus sum Ricardus Otto in oppido Borussiae, cui nomen est Moeckern, anno MDCCCLXII die XXVIII. mensis Januarii, patre Henrico, quem praematura morte mihi ereptum esse valde lugeo, matre Theresa, e gente Schaper, quam adhuc deus benignus mihi servavit.

Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum domi imbutus puer undecimum annum agens in numerum discipulorum gymnasii Servestani postea Sehausensis receptus sum, quas scholas per decem annos frequentavi. Deinde per novem semestria in universitatibus Lipsiensi et Berolinensi studiis me dedi chemicis, physicis, botanicis scholisque interfui virorum illustrissimorum:

Lipsiae: Kolbe, Wiedemann, Hankel, Zirkel, Weddige, Reclam.

Berolini: Hofmann, Tiemann, Helmholtz, Wichelhaus, Gabriel, Will, Tschirch, Schotten, Döbner.

Quibus omnibus praeceptoribus gratias ago quam maximas praecipue A. G. Hofmanno, a quo in experimentis chemicis semper summa humanitate atque liberalitate me adjutum esse, grato pioque animo confiteor.